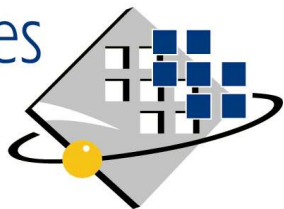


Faculté des
sciences
d'Orsay



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11

Un nouveau modèle à charges variables en liaisons fortes pour les simulations atomiques des surfaces, interfaces et défauts dans les oxydes

Robert TÉTOT

Abdelmalek HALLIL

Emilie AMZALLAG

Sylvain LANDRON



**Laboratoire d'Étude
des Matériaux Hors Équilibre**



**Institut de Chimie Moléculaire
et des matériaux d'Orsay**

Nécessité d'un nouveau modèle

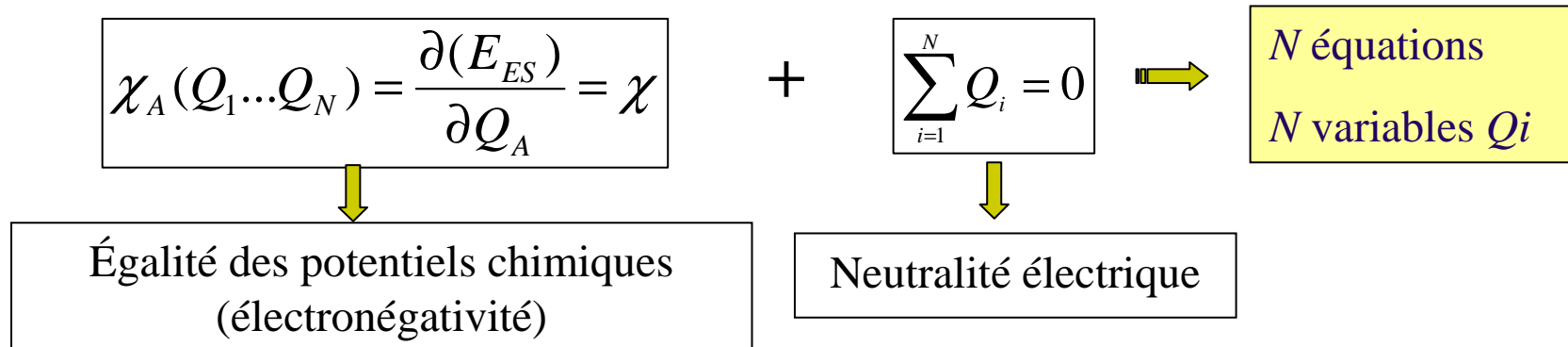
- ⇒ **Les modèles classiques purement ioniques à charges ponctuelles (formelles ou partielles) sont inadaptés :**
 - La cohésion est purement coulombienne et beaucoup trop forte d'où la nécessité de compenser par une forte répulsion à courte portée. Conduit à l'incapacité de rendre compte en même temps du paramètre cristallin et de l'énergie de cohésion (toujours trop faible, en val. abs.)
 - **De nombreux exemples : SrO, TiO₂, In₂O₃**
 - Ne permettent pas de traiter les situations hétérogènes

- ⇒ **Les modèles à charges variables (QEq) existants sont instables par rapport aux charges, particulièrement pour les oxydes très ioniques (SrO, Al₂O₃) :**
 - L'énergie iono-covalente métal-oxygène est découplée en une partie ionique (QEq) et une partie covalente (Morse, EAM, SM...)

Modèles à charges variables (QEq)

➔ QEq : Formalisme d'Equilibre de Charge (Rappé, Goddard, 1991)

- Minimisation de l'énergie électrostatique par rapport aux charges ioniques

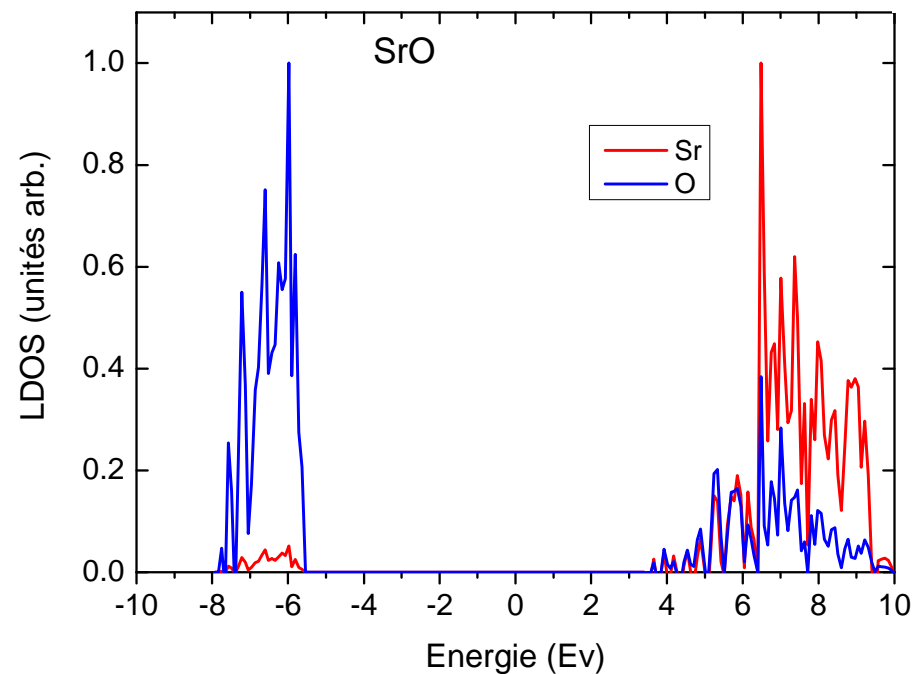
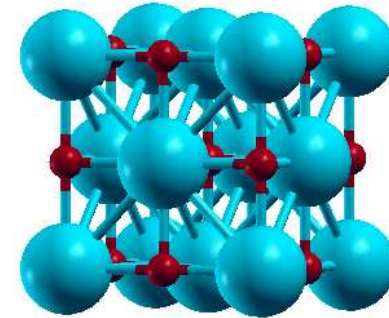


➔ Interactions à courte portée :

- Morse, EAM, SM....

Exemple simple : SrO

- Structure cubique NaCl
($a=5,10 \text{ \AA}$, $d_{\text{Sr-O}}=2,55 \text{ \AA}$)
- $E_{\text{coh}} = -10,4 \text{ eV}$
- Sr : $5s^2$ (O : $2s^2 2p^4$)
- Gap $\sim 9 \text{ eV}$



CRYSTAL 06

$Q_{\text{O}} = -1,83$

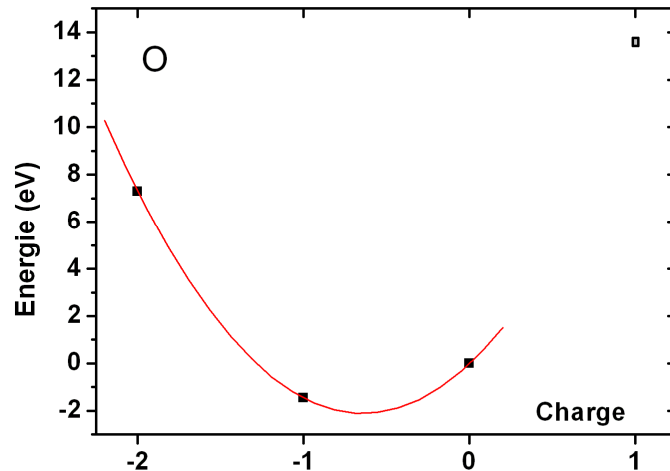
Energie d'ionisation

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB}$$

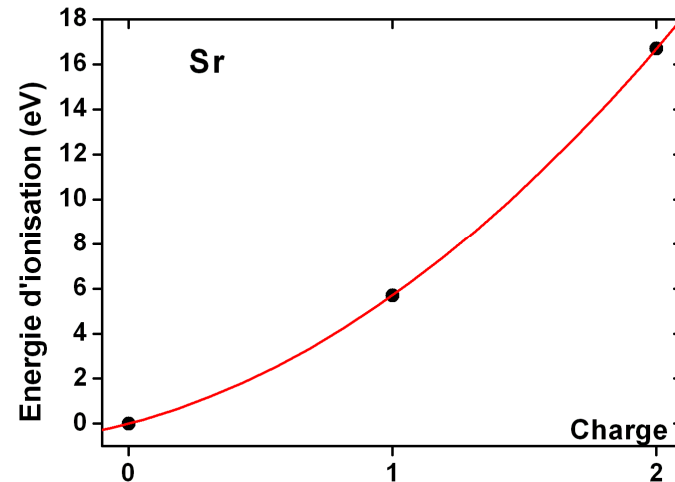
Énergie d'ionisation

Énergie de Coulomb

Détermination de χ_A^0 (électronégativité) et J_{AA}^0 (dureté)



$$\chi_{O}^0 = 6,57 \text{ eV} \quad J_{Oo}^0 = 10,22 \text{ eV}$$



$$\chi_{Sr}^0 = 3,05 \text{ eV} \quad J_{SrSr}^0 = 5,3 \text{ eV}$$

Interaction de Coulomb J_{AB}

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB}$$

↓

Énergie d'ionisation

↓

Énergie de Coulomb

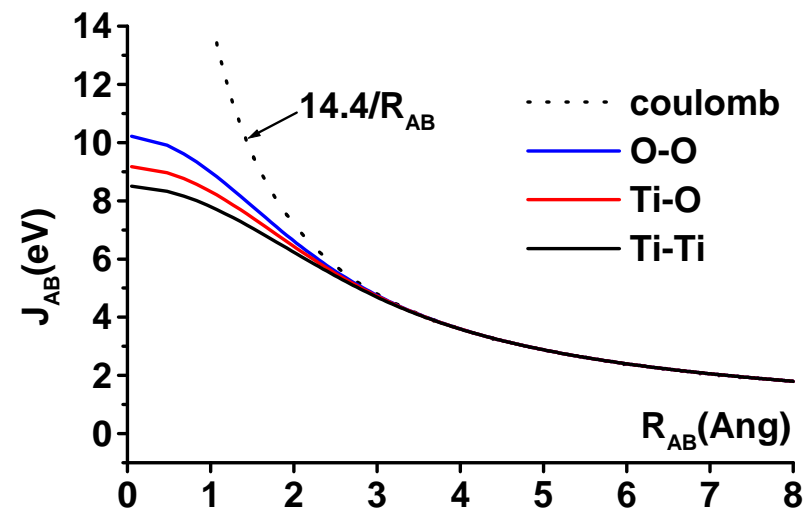
Interaction de Coulomb J_{AB}

- Les ions sont décrits par des orbitales ns de Slater :

$$\Rightarrow \begin{cases} \Phi_{n\zeta}^{Slater} = N_n R^{n-1} \exp(-\zeta R) \\ \zeta = (2n+1)/(4R_{eff}(A)) \end{cases}$$

$$J_{AB}(R) = \int dR_A dR_B \left| \Phi_{n_A \zeta_A}^{(R_A)} \right|^2 \frac{1}{R_{AB}} \left| \Phi_{n_B \zeta_B}^{(R_B)} \right|^2$$

$$\begin{cases} R_{eff}(O) \approx 0,5 \text{ \AA} \\ R_{eff}(Sr) \approx 0,9 \text{ \AA} \end{cases} \quad \begin{cases} n_O = 2 \\ n_{Sr} = 5 \end{cases}$$



- Fort écrantage des forces de Coulomb à faibles distances : $R_{ij} < 4 \text{ \AA}$
- Loi de Coulomb classique (1/R) à plus grandes distances

QEq : Calcul de la charge

Tous les anions (cations) ont la même charge et la même coordinance. La dérivée de :

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB}$$

par rapport aux charges conduit à l'égalité des 2 potentiels chimiques χ_{Sr} et χ_O :

$$\chi_{Sr} = \chi_{Sr}^0 + \sum_{Sr} J_{SrSr} Q_{Sr} + \sum_O J_{SrO} Q_O = \chi_O = \chi_O^0 + \sum_{Sr} J_{OSr} Q_{Sr} + \sum_O J_{OO} Q_O$$

Avec la condition de neutralité électrique : $Q_{Sr} = -Q_O = Q$ et en regroupant les termes d'interactions :

$$J^C = \left(J_{SrO}^C - J_{OO}^C \right) - \left(J_{SrSr}^C - J_{OSr}^C \right) \quad J_{AX}^C = \sum_X J_{AX}$$

On obtient :
$$Q = \frac{(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0)}{J^C}$$

J^C dépend : - du paramètre de maille
- des rayons effectifs $R_{eff}(i)$

SrO : limite ionique (Q ⌚ 2)

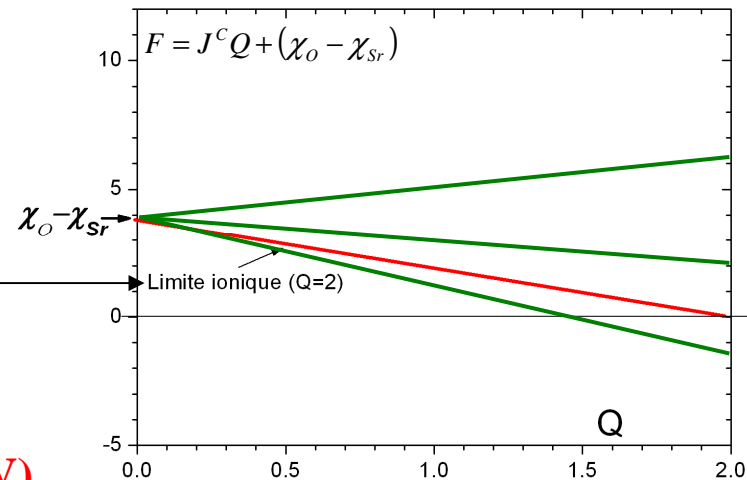
$$Q = \frac{(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0)}{J^C}$$

On fixe $a = 5,16 \text{ \AA}$

$R_{eff}(Sr)$ ⌚ $3,68-3,26 R_{eff}(O)$

$E_{ES} = -3,5 \text{ eV}$

Pas assez cohésif (E_{coh} ⌚ -10 eV)



Instabilité

- Rajouter de la covalence avec $Q=2$ est contradictoire
- On ne trouve aucune solution (pour a et E_{coh}) avec $Q \geq 2$, plus un terme covalent

→ **Conclusion : on ne peut pas décrire SrO avec un modèle purement ionique, ni avec un modèle QEq classique**

Modèle SMTB-Q

QEq + Modèle du Réseau Alterné

➔ Modèle du Réseau Alterné (Noguera, Goniakowski 1994)

➤ L'énergie covalente M-O est calculée en Liaisons Fortes au Second Moment (SMTB). Elle dépend de la charge et entre donc dans la minimisation QEq.

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB} + E_{Cov}^{RA}(Q_i)$$

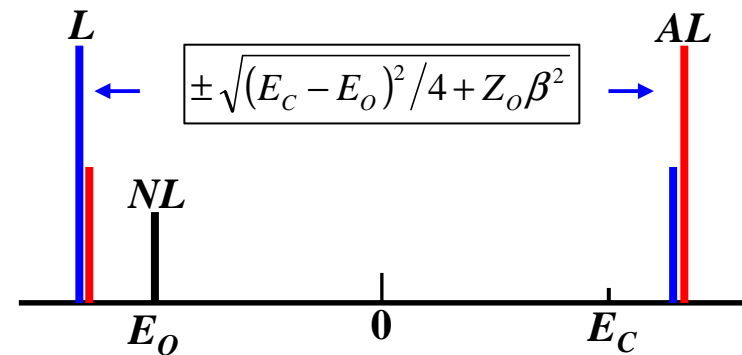
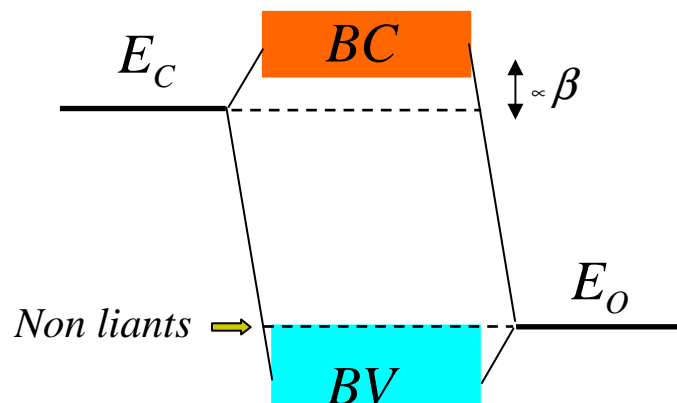
↓
Énergie d'ionisation

↓
Énergie de Coulomb

↓
Énergie covalente

Hypothèses du RA

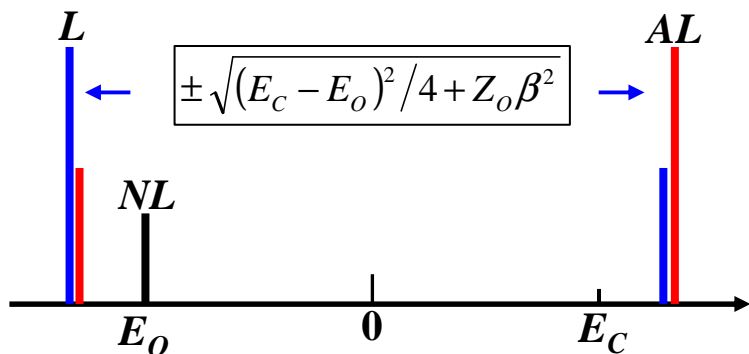
- **Modèle de bandes valide**
- Les orbitales atomiques de l'oxygène (resp. cations) ont la même énergie (E_O et E_C respectivement) \Rightarrow **crystal-field splitting est négligé**
- Le transfert électronique n'est permis qu'entre oxygènes et cations 1^{ers} voisins \Rightarrow **nature alternée du réseau**
- Approximation au second moment des liaisons fortes



On calcule :

- la densité d'état totale $N(E)$
- les DOS locales $N_A(E)$ et $N_C(E)$

RA : énergie covalente



➤ L'intégration de $N_A(E)$ sur la bande de valence donne le nombre d'électrons portés par les anions et la charge :

$$Q^{RA} = 2 - \frac{n_0}{m} \left(1 - \frac{E_C - E_0}{\sqrt{(E_C - E_0)^2 + 4Z_o\beta^2}} \right)$$

➤ L'énergie covalente est obtenue par l'intégration de $EN(E)$ sur la bande de valence

$$E_{Cov}^{RA} = -4n_0 \left(\frac{Z_o\beta^2}{\sqrt{(E_C - E_0)^2 + 4Z_o\beta^2}} \right)$$

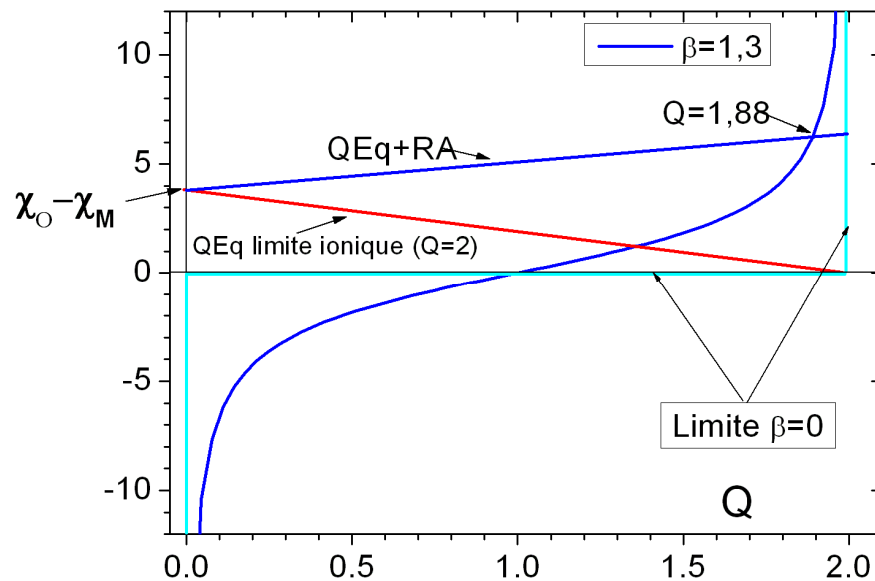
$$E_{Cov}^{RA} = -2m|\beta|\sqrt{Z_o} \sqrt{\delta Q \left(2\frac{n_0}{m} - \delta Q \right)}$$

$$\begin{cases} \delta Q = 2 - Q^{RA} \\ m = \text{nbre d'oxygènes par formule chimique} \\ n_0 : \text{nbre d'états électroniques couplés} \end{cases}$$

SMTB-Q : Calcul de la charge

$$E(Q_1 \dots Q_N) = \sum_{A=1}^N \left(E_{A^0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^N Q_A Q_B J_{AB} + E_{Cov}^{RA}(Q_i)$$

$$\left(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0 \right) = J^C Q \quad (\text{QEq}) \quad \longrightarrow \quad \left(\chi_{Sr}^0 - \chi_O^0 \right) = J^C Q - \beta \sqrt{Z_O} \frac{(Q-1)}{\sqrt{Q(Q-1)}} \quad (\text{QEq+RA})$$

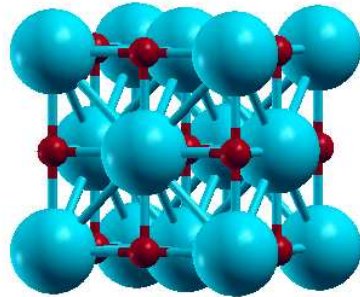


- La charge est bornée à 2, même dans la limite ionique ($\beta \rightarrow 0$)
- On rend compte parfaitement des propriétés de SrO

| | | | |
|-----------|---|-----------|---------|
| a | : | 5,16 Å | (5,16) |
| E_{coh} | : | -10,4 eV | (-10,4) |
| B | : | 90,7 GPa | (90,6) |
| C_{11} | : | 180,3 GPa | (183) |
| C_{12} | : | 45,8 GPa | (47) |
| C_{44} | : | 58,3 GPa | (58) |

Transférabilité du modèle SMTB-Q

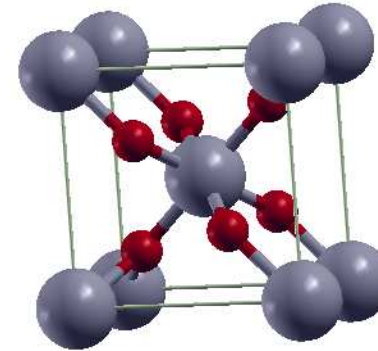
NaCl



SrO

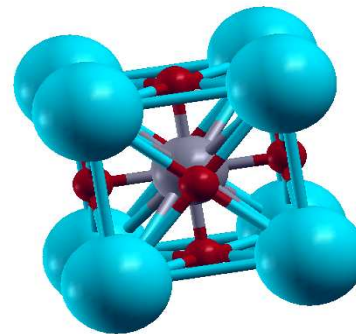
+

TiO₂



Rutile

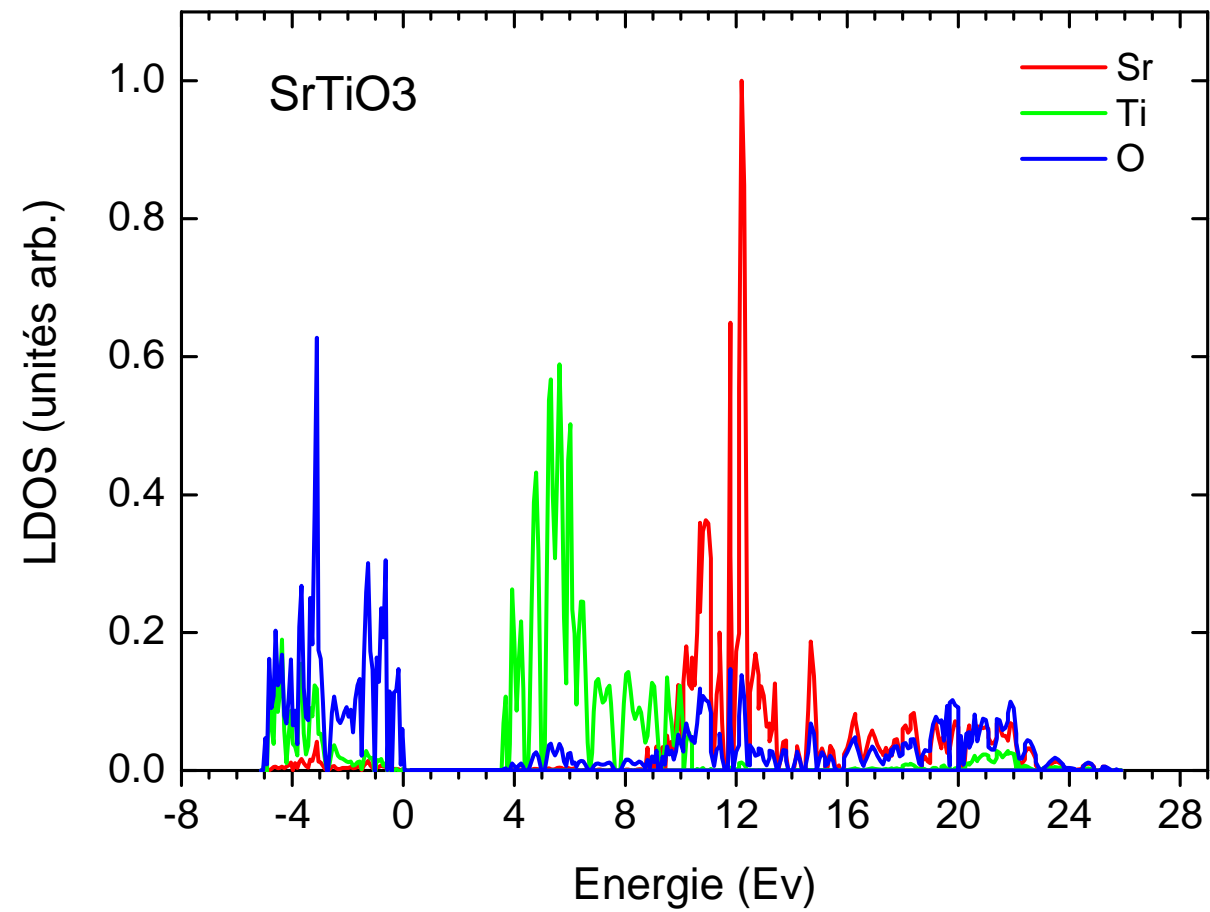
?



SrTiO₃

Pérovskite

SrTiO₃



SrTiO₃

SrO (ajusté)

| | | | |
|-----------|---|-----------|---------|
| a | : | 5,16 Å | (5,16) |
| E_{coh} | : | -10,4 eV | (-10,4) |
| B | : | 90,7 GPa | (90,6) |
| C_{11} | : | 180,3 GPa | (183) |
| C_{12} | : | 45,8 GPa | (47) |
| C_{44} | : | 58,3 GPa | (58) |
| Q | : | 1,885 | (1,83) |

+

TiO₂ (ajusté)

| | | | |
|-----------|---|-----------|----------|
| a | : | 4,593 Å | (4,594) |
| c | : | 2,959 Å | (2,959) |
| u | : | 0,3052 | (0,3053) |
| E_{coh} | : | -10,60 eV | (-10,60) |
| B | : | 213 GPa | (211) |
| C_{11} | : | 295 GPa | (268) |
| C_{33} | : | 400 GPa | (484) |
| C_{12} | : | 165 GPa | (175) |
| C_{23} | : | 150 GPa | (147) |
| C_{44} | : | 117 GPa | (124) |
| C_{66} | : | 216 GPa | (190) |
| Q | : | 1,295 | (1,202) |

SrTiO₃ (sans ajustement)

| | | | |
|-----------|---|----------|---------|
| a | : | 3,923 Å | (3,903) |
| E_{coh} | : | -31,9 eV | (-31,7) |
| B | : | 198 GPa | (183) |
| C_{11} | : | 328 GPa | (334) |
| C_{12} | : | 132 GPa | (105) |
| C_{44} | : | 103 GPa | (127) |
| Q | : | 1,73 | (1,45) |
| Q_{Ti} | : | 3,25 | (2,49) |
| Q_{Sr} | : | 1,94 | (1,86) |



Résultats surfaces TiO₂ (rutile)

❖ Energies : (110), (100), (001)

| E_s (J. m ⁻²) | SMTB-Q | <i>ab initio</i> (GGA) | <i>ab initio</i> (B3LYP) | <i>ab initio</i> (1) |
|--------------------------------|--------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| $E_{(110)}$ | 0.42 | 0.48 | 0.494 | 0.54 |
| $E_{(100)}$ | 0.49 | 0.68 | | |
| $E_{(001)}$ | 1.26 | 1.36 | | |

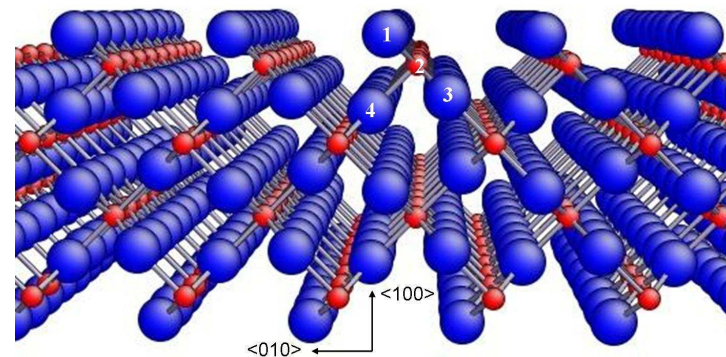
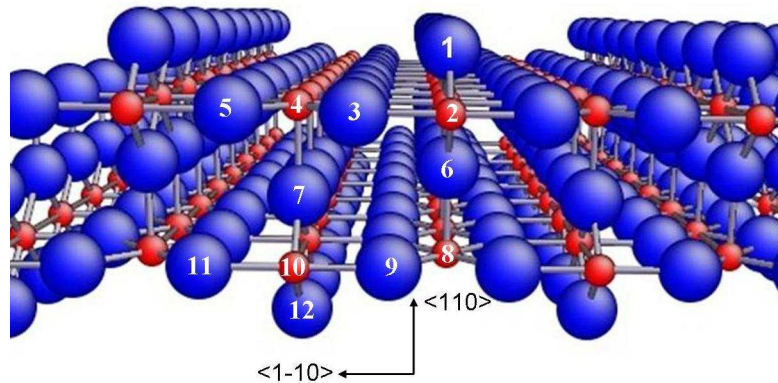
(1) Thompson *et al.* (2006) : VASP GGA PW

C'est la 1^{ère} fois que les énergies de surfaces de TiO₂ calculées avec des potentiels interatomiques sont en bon accord avec des calculs *ab initio*.

Relaxations atomiques : (110), (100)

| (110) | Exp (2005) | <i>ab initio</i> | SMTB-Q |
|---------|------------|------------------|--------|
| O(1) | 0.10±0.05 | 0.13 | 0.03 |
| Ti(2) | 0.25±0.03 | 0.35 | 0.11 |
| O(3,5) | 0.27±0.08 | 0.26 | 0.17 |
| Ti(4) | -0.19±0.03 | -0.11 | -0.16 |
| O(6) | 0.06±0.10 | 0.13 | 0.08 |
| O(7) | 0.00±0.08 | 0.05 | -0.06 |
| Ti(8) | 0.14±0.05 | 0.27 | 0.04 |
| O(9,11) | 0.06±0.12 | 0.08 | 0.03 |
| Ti(10) | -0.09±0.07 | -0.08 | -0.05 |
| O(12) | 0.00±0.17 | 0.05 | -0.04 |

| (100) | <i>ab initio</i> | | SMTB-Q | |
|--------|------------------|-------|--------|-------|
| | <010> | <100> | <010> | <100> |
| O (1) | -0.33 | 0.05 | -0.41 | 0.10 |
| Ti (2) | 0.10 | -0.15 | 0.04 | -0.12 |
| O (3) | -0.12 | 0.05 | -0.07 | 0.05 |
| O (4) | -0.05 | 0.09 | 0.04 | 0.00 |

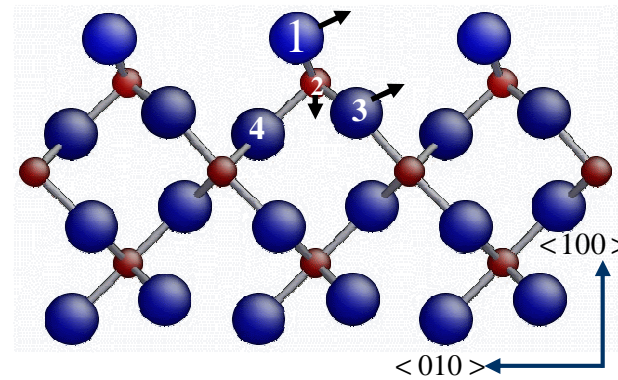
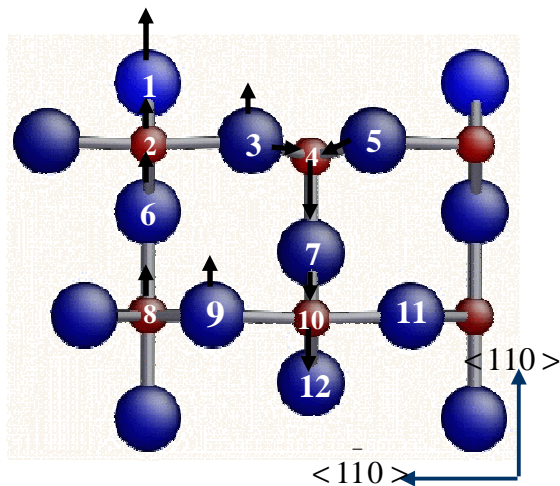


Transfert de charges ($Q-Q_{bulk}$) : (110), (100)

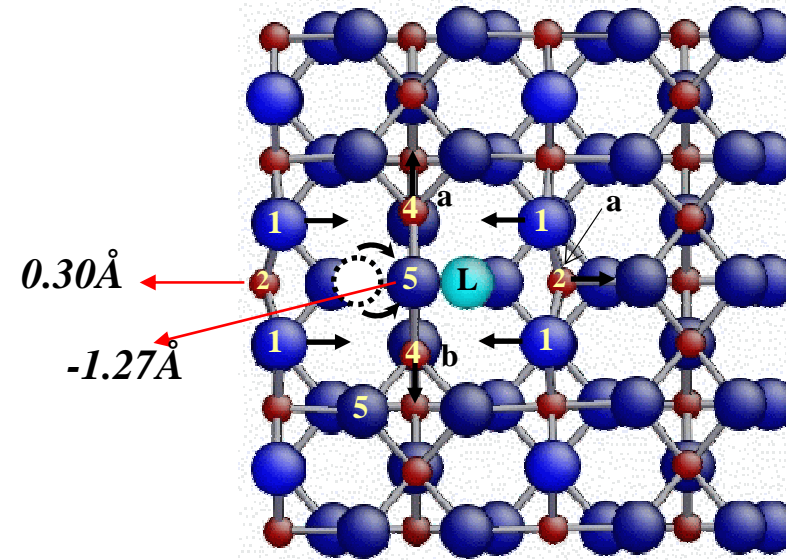
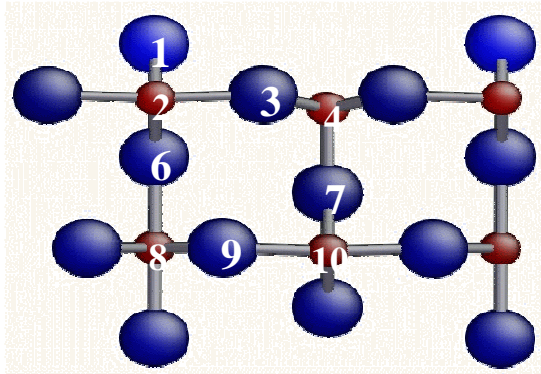
| $Q-Q_{bulk}$ | SMTB-Q | <i>ab initio</i> * |
|--------------|--------|--------------------|
| O(1) | 0.25 | 0.18 (0.17) |
| Ti(2) | -0.05 | -0.04 (-0.05) |
| O(3,5) | -0.06 | -0.025 (-0.025) |
| Ti(4) | -0.09 | -0.055 (-0.04) |
| Q_{bulk} | -1.016 | -1.114 |

| $Q-Q_{bulk}$ | SMTB-Q | <i>ab initio</i> * |
|--------------|--------|--------------------|
| O(1) | 0.18 | 0.14 |
| Ti(2) | -0.11 | -0.09 |
| O(3) | -0.06 | -0.02 |
| O(4) | -0.07 | -0.01 |

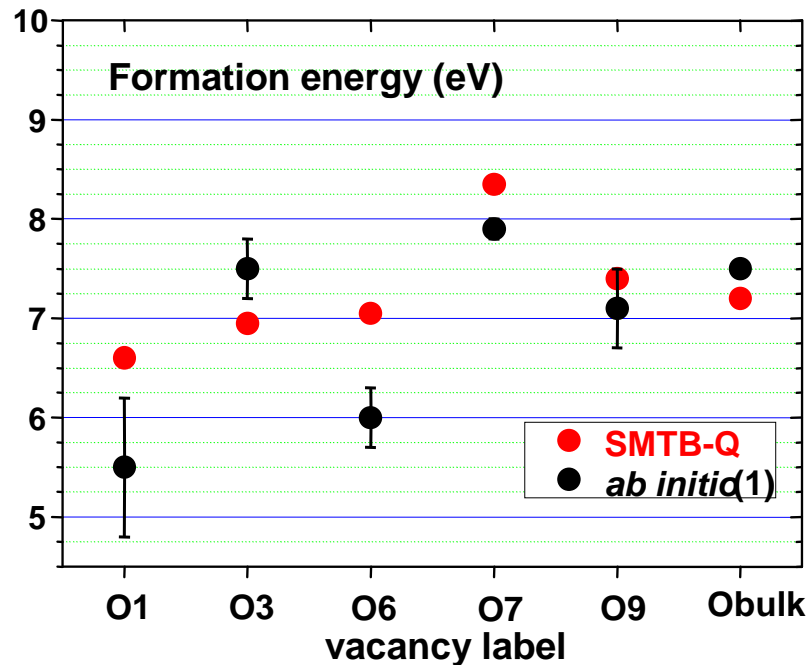
* Charges de Mulliken : GGA (B3LYP)



Lacunes d'oxygène à la surface TiO_2 (110)



❖ Energetics



❖ Relaxations atomiques très fortes au voisinage d'une lacune de surface: exemple O_3

(1) Oviedo *et al.* (2004): VASP (GGA)

Conclusions et perspectives

Le modèle SMTB-Q permet de décrire les propriétés de volume, de surface et les défauts dans les oxydes isolants* (SrO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Gd₂O₃, In₂O₃, SrTiO₃). Les résultats sont en bon accord avec les calculs *ab initio*, avec un gain de temps calcul considérable. Etudes en température.

*PRB 73 (2006), *Europhys. Lett.* 83 (2008), *Surf. Science* 2010, à paraître

Le modèle SMTB-Q est basé sur les 2 points suivants :

- La minimisation QEq qui permet aux charges ioniques de s'adapter à leur environnement
- La description de la liaison iono-covalente M-O en liaison forte, selon le modèle du réseau alterné

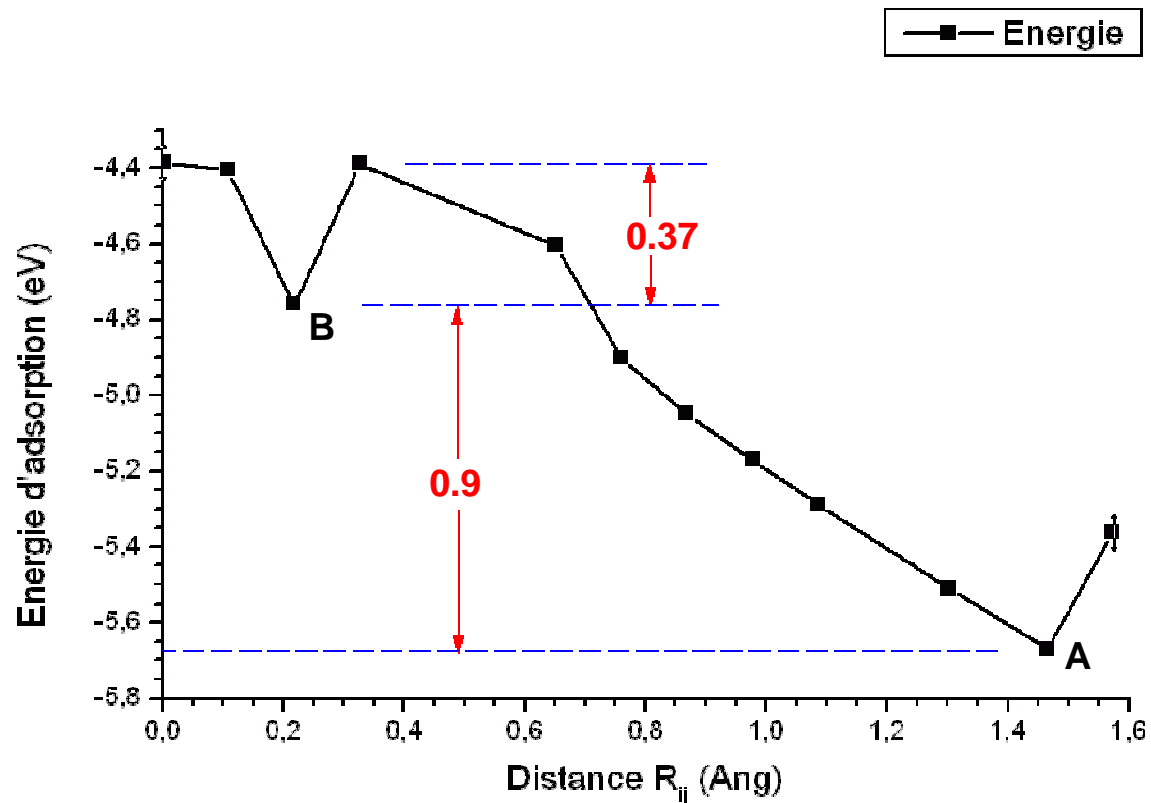
Perspectives:

- Etendre le modèle aux oxydes non-isolants et non-stoichiométriques
Interfaces métal/oxydes (oxydation de l'aluminium)
VO₂.....

Merci de votre attention

Ti/TiO₂(110)

- Barrière énergétique entre les sites A et B



Équivalent thermique ~ 4000 K

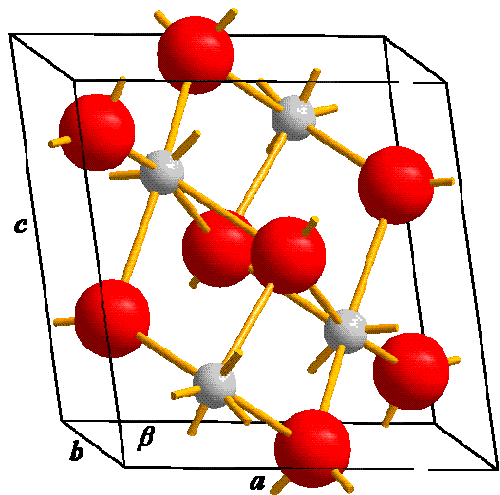


Les deux adsorbats peuvent coexister

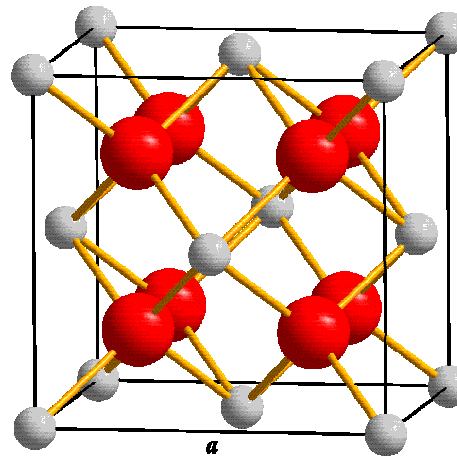
Universalité du modèle SMB- Δ Q

Étude des 3 phases de la zircone, à pression ordinaire :
monoclinique, quadratique et cubique

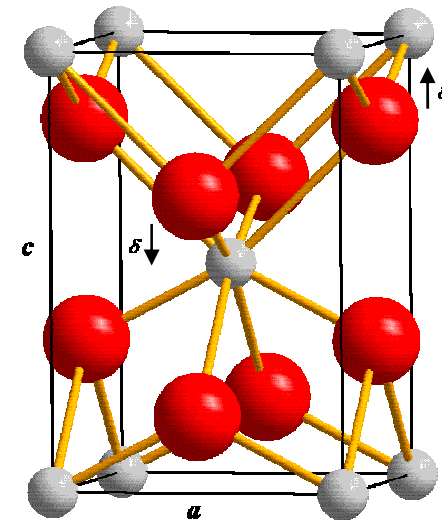
- ⇒ Universalité : Même potentiel caractérisant le couple O-O que dans TiO_2
- ⇒ Stabilité relative des 3 phases à $P = 0$ (M \rightarrow Q \rightarrow C qd T augmente)
- ⇒ Première étude sur la zircone avec un modèle à charges variables



Monoclinique ($Z_{\text{Zr}}=7$)



Cubique ($Z_{\text{Zr}} = 8$)



Quadratique ($\langle Z_{\text{Zr}} \rangle = 8$)

Universalité du modèle SMB- ΔQ

- Ajustement des potentiels sur la structure quadratique

➤ Structure cubique \Rightarrow cas particulier de la structure quadratique

- Propriétés de volume des polymorphes de la zircone (transférabilité)

Les propriétés du réseau



Paramètres de structure et constantes élastiques sont bien reproduits

$$Q_{Zr}^M > Q_{Zr}^T > Q_{Zr}^C$$



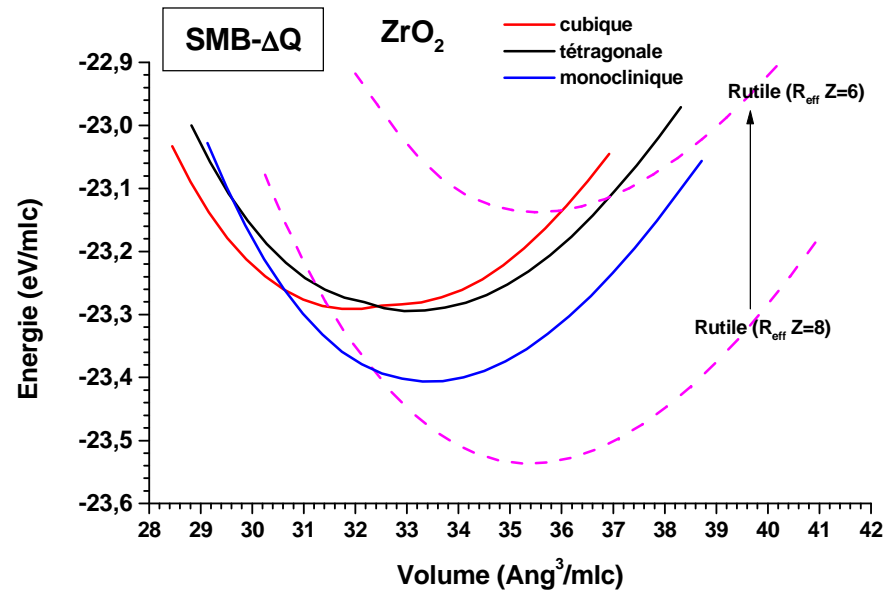
Q baisse pour les structures de haute symétrie



L'énergie de cohésion $E_{Coh} = -23,3 \text{ eV/ZrO}_2$ [-23]

($\sim -20 \text{ eV}$ avec le modèle SMB-Q)

Universalité du modèle SMB- ΔQ



$E(\text{rutile}) < E(\text{monoclinique}) < E(\text{quadratique}) < E(\text{cubique})$

Existence d'une phase parasite rutile ($Z_{\text{Zr}}=6$) plus stable que la phase monoclinique



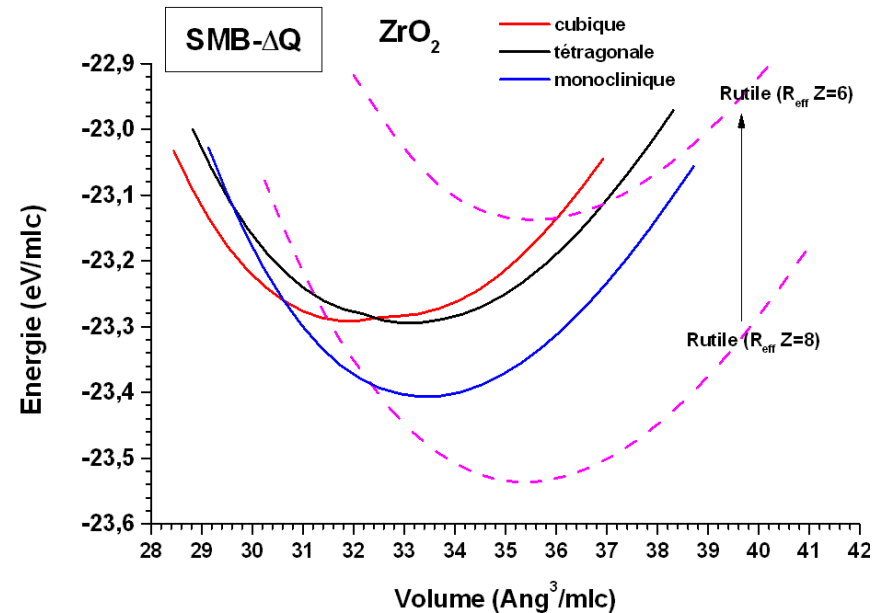
Pour la déstabiliser : considérer la variation du rayon effectif de la distribution de charge de l'oxygène en fonction de la coordinence.

$$R_{\text{eff}}(\text{O}) = ?$$

➤ **Augmente si la coordinence baisse**

Universality of the SMTB-Q model

Polymorphs of ZrO_2 (monoclinic, tetragonal, cubic)



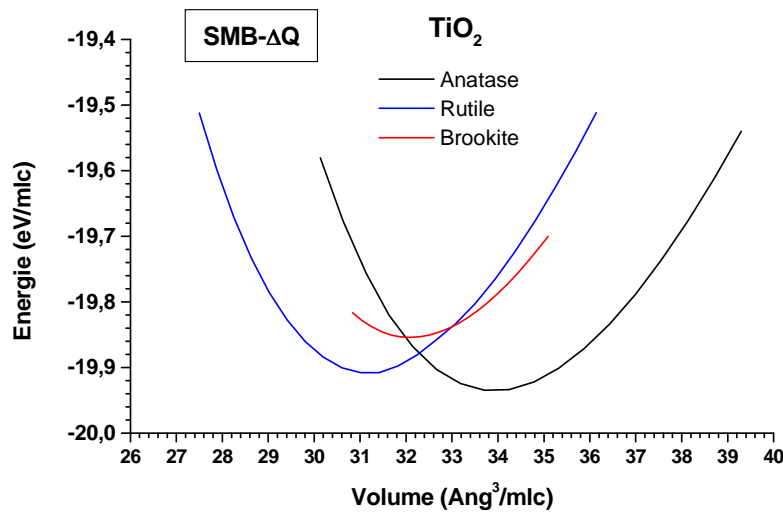
$E(\text{monoclinique}) < E(\text{quadratique}) < E(\text{cubique})$

Parasite rutile phase: role of the effective radius of oxygen in Slater orbital

Transferability of the SMTB-Q model

I- Natural polymorphs of TiO_2 (anatase and brookite) without any additional fitting

| (Å) | anatase | | | | brookite | | | |
|--------|---------|-------|------------|---------|----------|-------|-------|---------|
| | a | c | δz | B (GPa) | a | b | c | B (GPa) |
| exp | 3,785 | 9,514 | 0,2081 | 190 | 9,174 | 5,449 | 5,138 | 255 |
| SMTB-Q | 3,822 | 9,296 | 0,2102 | 203,9 | 9,224 | 5,437 | 5,110 | 237,7 |



In accordance with experimental data
And recent ab initio calculations

$$E(\text{anatase}) < E(\text{rutile}) < E(\text{brookite})$$

Total M-O interaction

Covalent part:

Ionic limit: $Z_o \beta^2 \ll (E_C - E_o)^2$

$$E_{\text{cov}} = -2m|\beta|\sqrt{Z_o} \sqrt{\delta Q \left(2 \frac{n_o}{m} - \delta Q \right)} = -\xi \sqrt{Z_o} \sqrt{\Delta Q}$$

All neighbours



$$\left\{ \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}$$



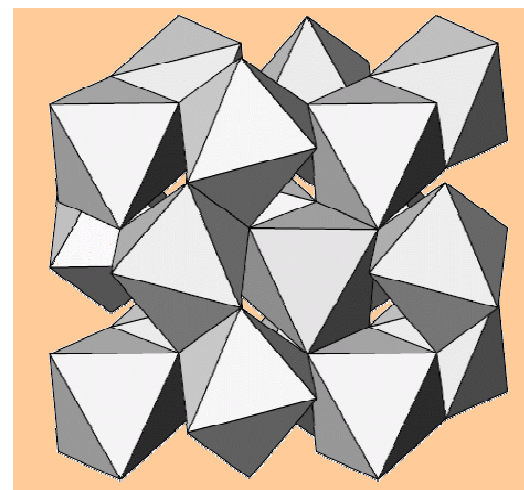
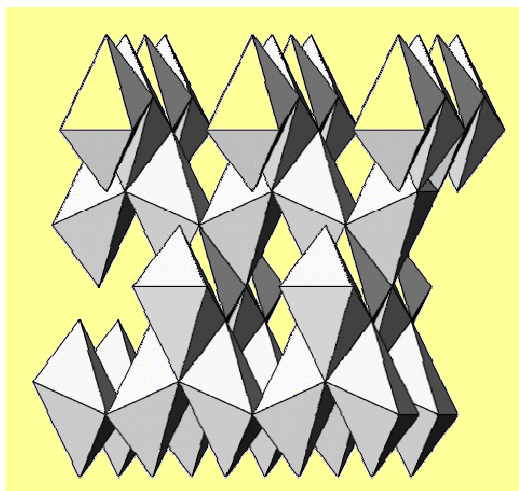
n_o/m is the number of electronic states between oxygen and cationic sublattices per oxygen atom (=5/2 for TiO₂)

$\delta Q = (2 - Q_o)$ is the charge reduction on oxygens due to covalent effects (if the bond is purely ionic : $\delta Q = 0$)

Repulsive part: $\sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]$ (Born-Mayer)

Transferability of the SMTB-Q model: bulk properties of anatase and brookite

➤ Without any additional fittings



| | <i>anatase</i> | | | | <i>brookite</i> | | | |
|---------------|----------------|--------------|---------------|--------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| | <i>a</i> | <i>c</i> | δz | <i>B</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>B</i> |
| <i>exp</i> | 3.785 | 9.514 | 0.2081 | 190 | 9.174 | 5.449 | 5.138 | 255 |
| SMTB-Q | 3.822 | 9.296 | 0.2102 | 203.9 | 9.224 | 5.437 | 5.110 | 237.7 |

a, b, c (Å)

B (GPa)

δ_{\max} : 2,3% *c* (anatase) \approx 7% for *B*

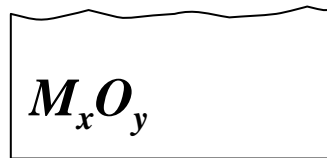
Realistic energetic model for oxide based heterogeneous systems

Aim: Performing large-scale atomistic simulations of oxide surfaces as well as interfaces between oxides and other materials

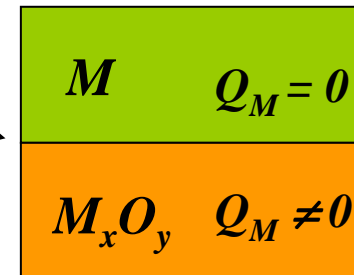
Different geometrical environments (bulk, surface, defects)

➤ **Variation of ionic charges**

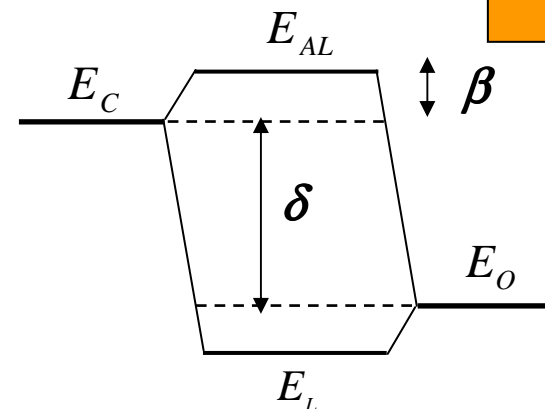
surface



interface

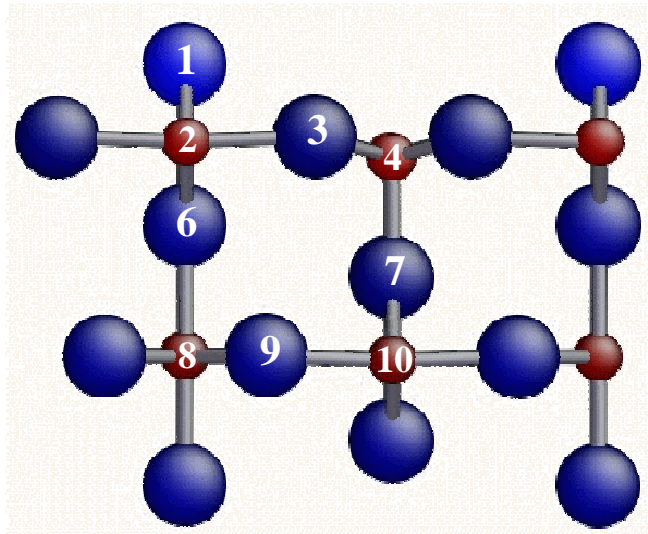


➤ **Variation of Iono-covalent character of the metal/oxygen bond**

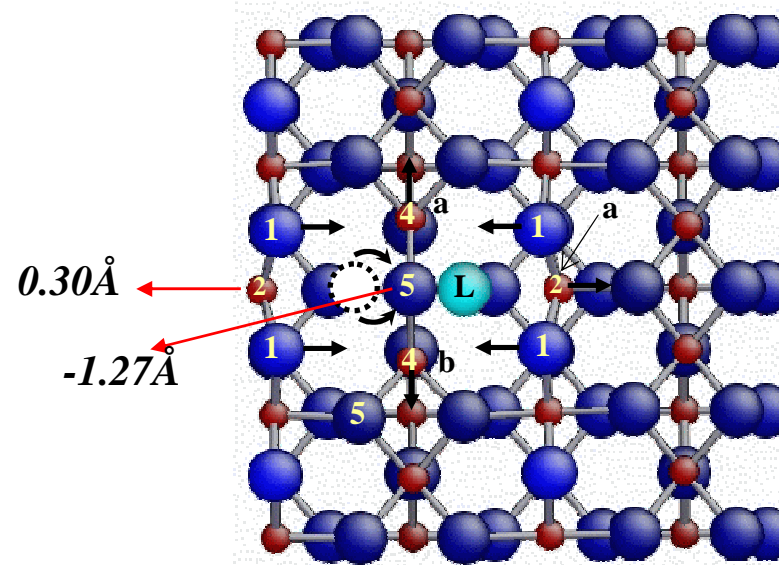


This requires to go beyond the purely ionic models most often used: fixed charges, $\beta=0$.

Oxygen vacancies on TiO₂ (110) surface



❖ Strong atomic relaxations around surface vacancies: example O₃



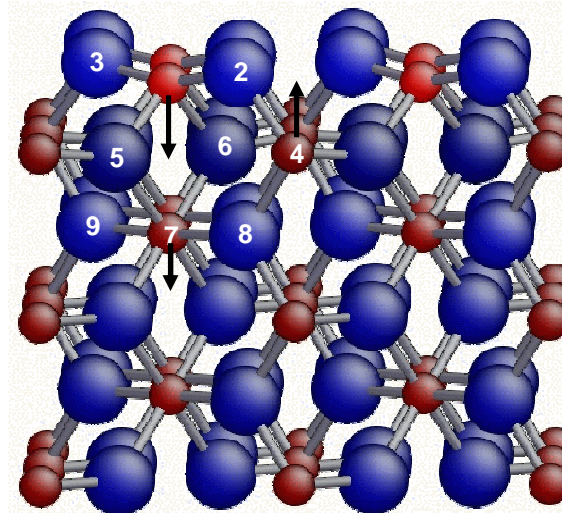
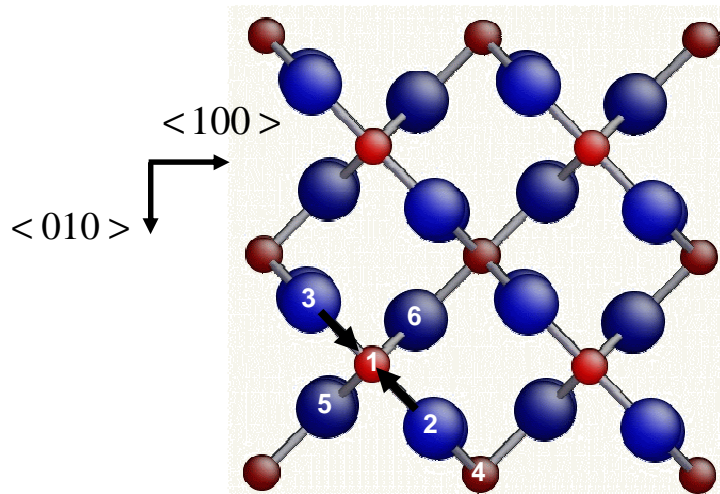
❖ Energetics

| (eV) | $E_V(O_1)$ | $E_V(O_3)$ | $E_V(O_6)$ | $E_V(O_7)$ | $E_V(O_9)$ | $E_V(\text{bulk})$ |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| <i>ab initio</i> (1) | 5.5 ± 0.7 | 7.5 ± 0.3 | 6.0 ± 0.3 | 7.9 ± 0.1 | 7.1 ± 0.4 | 7.5 |
| SMTB-Q | 6.60 | 6.95 | 7.05 | 8.35 | 7.40 | 7.2 |

(1) Oviedo *et al.* (2004): VASP (GGA)

Atomic relaxations on (001) surface

| (001) | Ab initio (PW-LDA) | | | SMTB-Q | | |
|--------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | <010> | <100> | <001> | <010> | <100> | <001> |
| Ti (1) | 0.00 | 0.00 | -0.32 | -0.02 | 0.00 | -0.26 |
| O (2) | -0.10 | -0.10 | 0.03 | -0.11 | -0.09 | 0.01 |
| O (3) | 0.10 | 0.10 | 0.03 | 0.08 | 0.09 | 0.01 |
| Ti (4) | 0.00 | 0.00 | 0.32 | -0.02 | 0.00 | 0.10 |
| O (5) | -0.04 | 0.04 | -0.04 | -0.05 | 0.04 | -0.06 |
| O (6) | 0.04 | -0.04 | -0.04 | 0.03 | -0.04 | -0.06 |
| Ti (7) | 0.00 | 0.00 | -0.21 | 0.00 | 0.00 | -0.03 |
| O (8) | -0.03 | -0.03 | 0.03 | -0.01 | 0.00 | 0.01 |
| O (9) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.01 |



Total M-O energy

Covalent part:

$$E_{Cov}^{ALM} = -2m|\beta|\sqrt{Z_o} \sqrt{\delta Q \left(2\frac{n_o}{m} - \delta Q \right)}$$

n_o/m is the number of electronic states shared by oxygen and cationic sublattices per oxygen atom (=5/2 for TiO₂)

$\delta Q = (2-|Q_o|)$ is the charge reduction on oxygen atoms due to covalent effects (if the bond is purely ionic : $\delta Q = 0$ and $E_{Cov}^{ALM} = 0$)

Repulsive part:

$$\sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (\text{Born-Mayer})$$

M-O covalent energy

➤ Hypothesis of the Alternating Lattice Model (ALM):

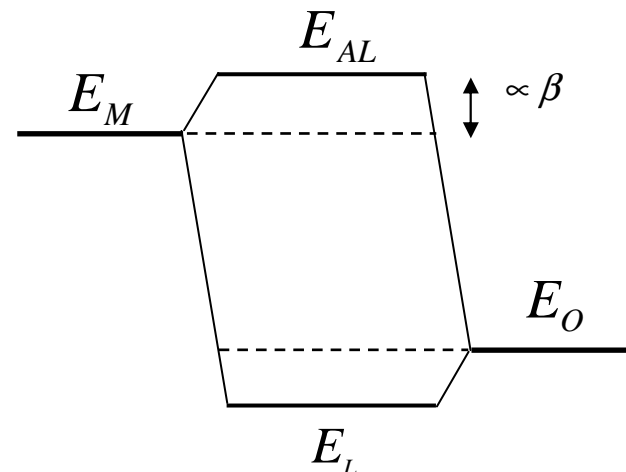
- The **outer atomic orbitals of oxygens (p)**, on the one hand, and **of the cations (d)**, on the other hand, have the same energy (E_O and E_M respectively)
 - ⇒ **crystal-field splitting is neglected.**
- Alternating nature of the lattice
 - ⇒ **electron transfer takes place only between oxygens and cations.**

➤ Second Moment approximation of the Tight-Binding scheme

For an oxide M_nO_m :

$$Q_O^{ALM} = 2 - \frac{n_0}{m} \left(1 - \frac{E_M - E_O}{\sqrt{(E_M - E_O)^2 + 4Z_O\beta^2}} \right)$$

$$E_{Cov}^{ALM} = -4n_0 \left(\frac{Z_O\beta^2}{\sqrt{(E_M - E_O)^2 + 4Z_O\beta^2}} \right)$$



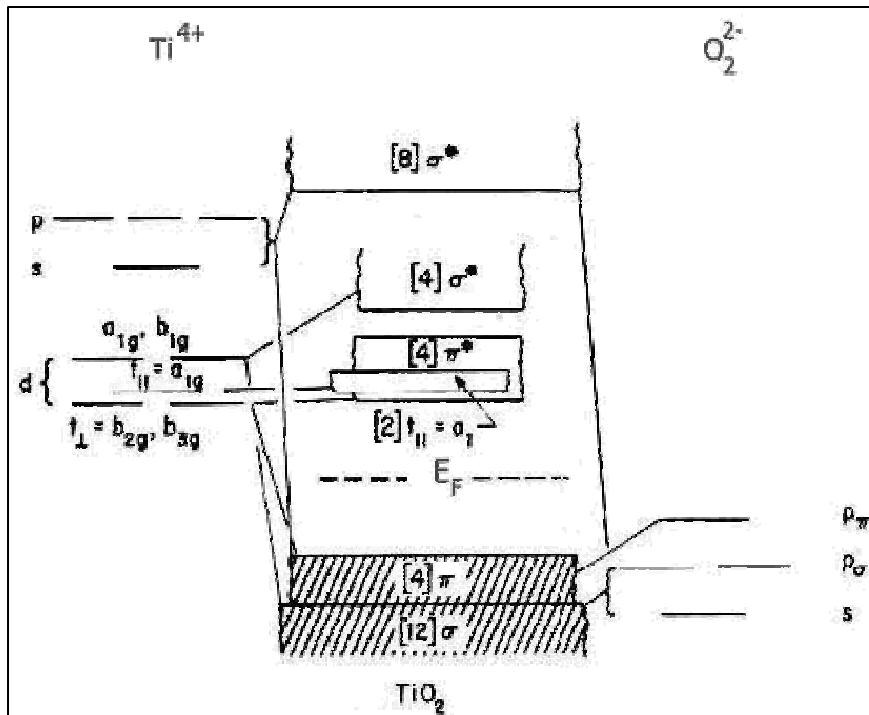
Results on TiO₂ rutile

➤ Simple non correlated insulating oxides



Band description valid

(ZrO₂, Al₂O₃, MgO, SrTiO₃...)



Essentially:

- A full covalent band of **almost** pure oxygen character ($2s$ and $2p$ bands)
- An empty conduction band of **almost** pure Ti character ($3d$ bands)
- **The Ti-O bond has a iono-covalent character → electron delocalization**

Schematic band diagram (from Goodenough)

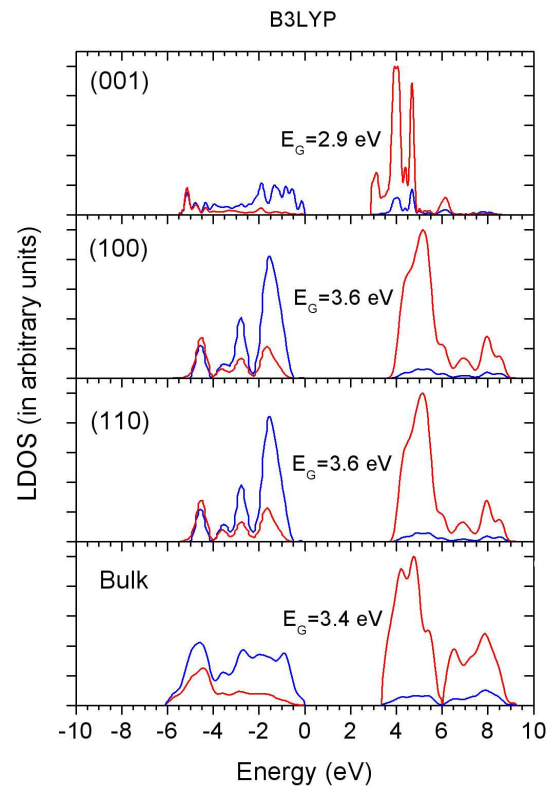
Results on TiO₂ rutile

➤ Simple non correlated insulating oxides



Band description valid

(Z_rO₂, Al₂O₃, MgO, SrTiO₃...)



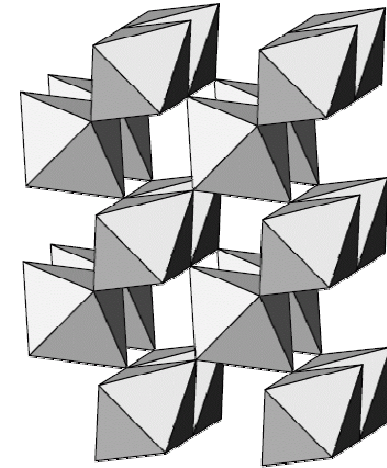
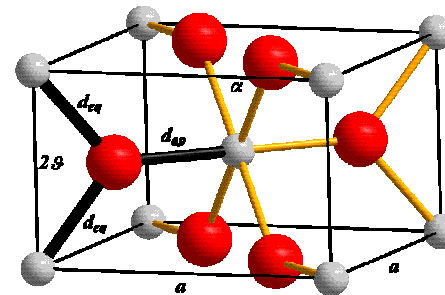
Essentially:

- A full covalent band of **almost** pure oxygen character (*2s* and *2p* bands)
- An empty conduction band of **almost** pure Ti character (*3d* bands)
- **The Ti-O bond has a iono-covalent character → electron delocalization**

Band structure of TiO₂ (CRYSTAL06) Tétot *et al.* (2010)

Parameters of the SMTB-Q model (Second-Moment Tight-Binding + QEq)

- Parameters are fitted on bulk properties of TiO₂ rutile:
 - lattice parameters
 - cohesive energy
 - elastic constants
 - bulk modulus



a, c (Å) – C_{ij} and B (GPa) – E_{coh} (eV)

| | a | c | u | E_{Coh} | C_{11} | C_{33} | C_{12} | C_{23} | C_{66} | C_{44} | B |
|------------|--------------|-------------|---------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Cal | 4.594 | 2.95 | 0.3031 | -19.9 | 290 | 399 | 178 | 160 | 167 | 118 | 219 |
| c | | 8 | | | | | | | | | |
| Exp | 4.594 | 2.95 | 0.3048 | -19.9 | 268 | 484 | 175 | 147 | 190 | 124 | 211 |
| | | 9 | | | | | | | | | |

The transferability of the model has been checked successfully on bulk properties of Anatase and Brookite without any additional fitting.

Ab initio computational details

⇒ *ab initio* periodic CRYSTAL06 code (Dovesi *et al.*, Turin 2006):

➤ Using an all-electron LCAO approach

➤ **Method:**

Hamiltonians : GGA or B3LYP

basis set: 86-411(d31)G for Ti and 8-411(d1)G for O

➤ **Bulk:**

- 75 k-points in 1st BZ

➤ **Slabs:**

- 14 Ti-layers for the rutile (100) and (110) with 25 k-points in 1st BZ
- 21 Ti-layers for rutile (001) with 15 k-points in 1st BZ

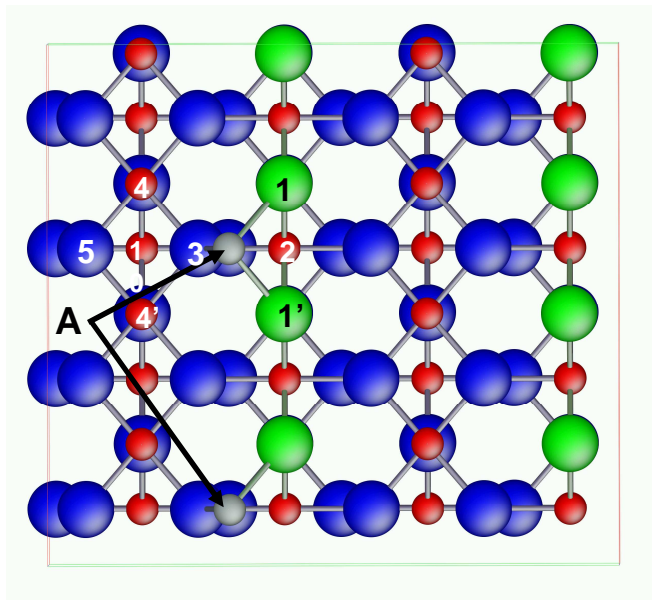
Adatoms: Ti/TiO₂(110)



2 stable adsorption sites

Site A

2 bonds with bridging oxygens
1 bond with in-plane oxygen

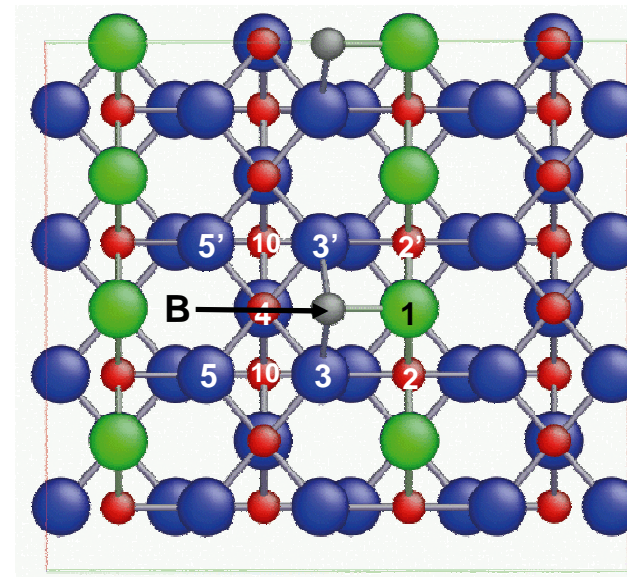


Energy A = -5.7 eV

$Q_A = 1.82$

Site B

1 bond with bridging oxygen
2 bonds with in-plane oxygen



Energy B = -4.8 eV

$Q_B = 1.84$

E (A) < E (B) (16 %)